

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-262599

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

C30B 29/36

C30B 23/02

(21)Application number : 04-098148

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 17.04.1992

(72)Inventor : TAKAHASHI ATSUSHI
KANETANI MASATOSHI
FUJIWARA YUICHIRO

(30)Priority

Priority number : 03 87020
04 7684Priority date : 18.04.1991
20.01.1992

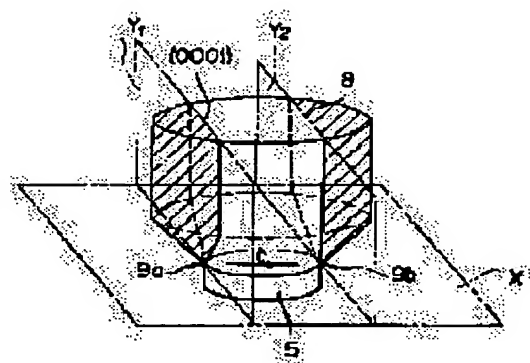
Priority country : JP

JP

(54) SiC SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR GROWING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To grow high-quality SiC single crystal having the same crystal polymorphic structure as that of seed crystal at a high growth rate in sublimation recrystallization method.

CONSTITUTION: Seed crystal comprising SiC single crystal 8 having exposed a crystal face deviated from {0001} plane by angle α , of about 60° to about 120° , representatively about 90° is used as seed crystal by sublimation recrystallization method. The SiC single crystal obtained by this method is cut along a plane which passes through the end of width of c axis of the seed crystal, crosses the exposed face of the seed crystal at right angles by the angle α_1 and intersects the c axis of the seed crystal and part exceeding the width of the seed crystal in the c axis direction in SiC single crystal can be obtained to give high-quality SiC single crystal substantially containing no dislocation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2804860

[Date of registration] 17.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the sublimating method for growing up a SiC single crystal on the SiC single crystal substrate of the seed crystal which is made to carry out heating sublimation of the SiC raw material powder in an inert gas ambient atmosphere into the crucible made from a graphite, and has become low temperature from the raw material a little — setting — as seed crystal — {0001} sides — the include angle alpha 1 of about 60 degrees — about 120 degrees only — the growth approach of the SiC single crystal characterized by to use the seed crystal which consists of a SiC single crystal to which the crystal face shifted was exposed.

[Claim 2] Said include angle alpha 1 The approach according to claim 1 of being about 80 degrees – about 100 degrees.

[Claim 3] The approach according to claim 1 which is perpendicular to {0001} sides.

[Claim 4]

[External Character 1]

種結晶の露出面が {1 0 1 0} 面である請求項 1 に記載の方法。

[Claim 5] The SiC single crystal obtained by the approach according to claim 1 to 4.

[Claim 6] The SiC single crystal obtained by the approach according to claim 1 to 4 is passed along the edge of the direction width of face of a c-axis of said seed crystal, and it is an include angle alpha 1 to the exposure of seed crystal. The manufacture approach of the SiC single crystal characterized by cutting along the field which crosses and intersects perpendicularly with the c-axis of seed crystal, and obtaining the part beyond the width of face of the direction of a c-axis of the seed crystal in a SiC single crystal.

[Claim 7] The SiC single crystal obtained by the approach according to claim 6.

[Claim 8] In the sublimating method for growing up a SiC single crystal on the SiC single crystal substrate of the seed crystal which is made to carry out heating sublimation of the SiC raw material powder in an inert gas ambient atmosphere into the crucible made from a graphite, and has become low temperature from the raw material a little The growth approach of the SiC single crystal characterized by using the substrate to which the crystal face where only the include angle alpha 1 of about 60 degrees – about 120 degrees shifted from the {0001} sides started from the SiC single crystal according to claim 7 as seed crystal was exposed.

[Claim 9] The SiC single crystal obtained by the approach according to claim 8.

[Claim 10] a. b. which processes a SiC single crystal ingot into a {0001} side wafer by cutting and polish — the SiC single crystal characterized by not to be observed at all the hexagon-like etch pit which shows screw dislocation by the evaluation approach by the melting alkali etching which has the above-mentioned process which measures the etch pit number generated under the microscope after c. etching which performs etching for about 5 minutes by about 530-degree C KOH melt.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to a SiC single crystal and its growth approach. It is related with the growth approach of a detailed good 6H form (the crystal structure from which H serves as hexagonal system by six layers, and, as for 6, atomic laminating serves as round term is meant) SiC single crystal useful to application sides, such as blue light emitting diode, and the SiC single crystal which grows up a useful good 4H form (the crystal structure from which H serves as hexagonal system by four layers, and, as for 4, atomic laminating serves as round term is meant) SiC single crystal etc. into application sides, such as purple light emitting diode.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is chemically [physically / a SiC single crystal / and] stable, and since it is the material which can moreover bear an elevated temperature and a radiation, the application as an environment-resistant semiconductor device ingredient is expected. Moreover, from forbidden-band width of face being large, it is used as a light emitting diode ingredient of short wavelength. 6 H-SiC has prohibition width of face of about 2.8eV at a room temperature, and actually serves as a charge of blue light emitting diode material. Moreover, 4 H-SiC has prohibition width of face of about 3.1eV at a room temperature, and serves as a charge of purple light emitting diode material.

[0003] Although the SiC single crystal ingot was produced by the sublimation recrystallizing method, the SiC single crystal substrate to which {0001} sides were mainly exposed as the seed crystal was used conventionally. In this case, in order that the same crystal polymorphism (polytype) as seed crystal might not always grow, it was going to grow up the target polymorphism according to growth conditions, such as temperature and a pressure. The growth approach of 4 H-SiC single crystal is indicated by JP,2-48495,A. Although it is indicated that 4H form grows by the 6H form and elevated-temperature side by the low temperature side bordering on near 2250 degree C as seed crystal temperature in this, by such approach, the polymorphism control into which the target polymorphism is grown up is not released completely, but deterioration of the crystal quality by mixture of other polymorphisms etc. tends to take place.

[0004] Institute of Electrical Engineers of Japan electronic ingredient study group September 5 [moreover,], 1988 Data number EFM-88-24p24 **** — evaluation of the SiC single crystal obtained by the above-mentioned approach is indicated. If the defect included in the crystal by melting KOH etching is investigated, many etch pits considered to correspond to a rearrangement will occur. There The pit of the shape of a hexagon of three kinds of sizes exists, and it is [2 and] -104 inside 102-103 size/cm to order from what has large size. An individual / cm², and smallness -105 An individual / cm² It is said that a **** and they support the line defect. Especially the defect corresponding to a large-sized etch pit is the causes, such as leakage current, when it is the pinhole which penetrates a crystal and a component is produced.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the improved SiC single crystal and its manufacture approach. This invention aims at offering the approach of growing up the good SiC single crystal which has the same polymorphism structure as seed crystal again with a large growth rate. This invention aims at offering the approach of growing up the SiC single crystal with which a rearrangement does not exist still more substantially with a large growth rate.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the sublimation recrystallizing method for growing up a SiC single crystal on the SiC single crystal substrate of the seed crystal which this invention makes carry out heating sublimation of the SiC raw material powder in an inert gas ambient atmosphere into the crucible made from a graphite, and has become low temperature from the raw material a little as seed crystal — {0001} sides — include angle alpha 1 of

about 60–120 degrees only — it is the growth approach of the SiC single crystal characterized by using the SiC single crystal to which the crystal face shifted was exposed. In this invention, it is more desirable than {0001} sides to use the SiC single crystal to which about 80–100 degrees of crystal faces where only the include angle of about 90 degrees shifted still more preferably were exposed preferably as seed crystal.

[0007] Moreover, this invention passes along the edge of the direction width of face of a c-axis of said seed crystal the SiC single crystal obtained by the above-mentioned approach, and is an include angle α 1 to the exposure of seed crystal. It is the manufacture approach of a SiC single crystal that a rearrangement does not exist that it is good and substantially rather than it is characterized by obtaining the part which cut along the field which crosses and intersects perpendicularly with the c-axis of seed crystal, and exceeded the width of face of the direction of a c-axis of the seed crystal in a SiC single crystal.

[0008] the {0001} sides where this invention was furthermore started from this SiC single crystal with which it is good with a single crystal and a rearrangement does not exist substantially — include angle α 1 of about 60 degrees – about 120 degrees only — it is the growth approach of the SiC single crystal characterized by using the substrate to which the crystal face shifted was exposed.

[0009]

[Function] In SiC, when arranging an atom to {0001} sides, three kinds of the atomic location exists, and since those energy differences are small, it is supposed that much of polymorphism structures [much] exist in stability. Since the array of an atomic laminating has not appeared in a front face when growing up the crystal of the target polymorphism on {0001} sides without a spiral step, it is adjusting growth conditions, such as temperature and a pressure, and it is necessary to make the crystalline nucleus of the polymorphism made into the purpose generate.

[0010] On the other hand, it is the include angle α 1 of about 60–120 degrees from the {0001} sides like a field perpendicular to {0001} sides. Since the array of the atomic laminating of a polymorphism has appeared on the field when making it grow up on the crystal face shifted, it is not necessary to make the crystalline nucleus of the target polymorphism generate, and the original seed crystal and the crystal of the polymorphism structure of the same class will grow easily in large growth conditions. In this case, the single crystal which has good crystallinity without mixture of other polymorphisms grows. Moreover, the growth rate in the range in which a good crystal grows also becomes large.

[0011] Hereafter, the contents of this invention are explained to a detail based on a drawing. Drawing 1 shows an example of the single crystal growth equipment used in the growth approach of the SiC single crystal of this invention. As shown in drawing 1, it is constituted by the crucible lid 3 made from a wrap graphite, and the side face of crucible 1 and the crucible lid 3 and the upper and lower sides are covered with the heat insulator 6 made from the graphite felt, and require opening of said crucible body 1 with which the crucible made from a graphite used for this single crystal growth equipment has the installation section 4 of the crucible body 1 of an owner bottom, and the SiC substrate seed crystal 5. In addition, these crucible bodies 1, the crucible lid 3, and a heat insulator 6 all consist of a graphite which has a desirable coefficient of thermal expansion almost equivalent to silicon carbide. Furthermore, it is put into these by the container which can carry out evacuation with evacuation equipment, and can carry out pressure control of the internal ambient atmosphere in inert gas, such as Ar and Xe. The RF induction coil looped around for example, out of the container performs heating. Measurement of crucible temperature forms the optical path 7 with a diameter of 2–4mm for example, for the crucible lower part in the center section of the wrap felt, takes out the light of the crucible lower part, and is always performed using a two-color thermometer. It is considered that this temperature is raw material temperature. The same optical path as the up felt is established beforehand, the temperature of a crucible lid is measured, and it is considered that this is the temperature of seed crystal.

[0012] Drawing 2 explains the indices of crystal plane of a SiC single crystal. 0 it is used by this invention — {—

[External Character 2]

0 0 1} 面に垂直な面は、図中に示した {1 0 $\bar{1}$ 0} 面、{1 1 $\bar{2}$ 0} 面以外に

** countless existence (in indices of crystal plane, it can be written as {hki0}) will be recognized. The substrate with such a field can be obtained by starting the SiC single crystal ingot grown up on {0001} sides for example, by the sublimation recrystallizing method at right angles to {0001}, and processing it, and what started the SiC single crystal ingot grown up on this {0001} side in the 1st embodiment of this invention described below at right angles to {0001}, and processed it is used.

[0013] However, it is thought that a good SiC single crystal grows similarly because spiral growth of SiC will not take place also when the substrate which exposed the field to which it inclined to some extent than not a perpendicular field but this field strictly to {0001} sides in this invention, for example, the field to which about 30 degrees or less 10 degrees or less inclined preferably, is used as seed crystal 5. Therefore, the seed crystal

used in this invention is the include angle α 1 of about 90 degrees more preferably about 80 degrees – 100 degrees about 60–120 degrees from {0001} sides. It may have the exposure shifted.

[External Character 3]

さらに種結晶として特に、 $\{10\bar{1}0\}$ 面を露出させたSiC単結晶が好ましい。これは、温度の高い成長単結晶上部が $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面となるため

It is hard to produce the pit by heat etching there.

[0014] As the crystal growth of the SiC single crystal by this invention using the single crystal growth equipment shown in drawing 1 is the following, it is performed. First, like the above, it attaches in the crucible lid 3 by using as seed crystal 5 the substrate which took out the field of this request, and the SiC raw material powder 2 is introduced in the crucible body 1. Little content of impurities, such as Fe and aluminum, is wanted for there to be as SiC raw material powder 2.

[0015] the interior of the container after introducing seed crystal 5 and the SiC raw material powder 2 in crucible and arranging this crucible in said container — a vacuum — it considers as the bottom of reduced pressure of 10 to 6 or less Torrs preferably, and raw material temperature is raised to about 2000 degrees C. Then, it maintains at about 600 Torr(s), making inert gas flow, and raw material temperature is raised to target temperature. It is desirable to perform reduced pressure over 10 – 90 minutes, to set the ambient pressure force as 5 – 20Torr, to set more preferably 2100–2500 degrees C of raw material temperature as 2200–2400 degrees C one to 50 Torr, and to start growth. It is hard coming to evaporate a raw material at low temperature from this, and a good single crystal stops being able to grow up from this easily due to heat etching etc. at an elevated temperature. Moreover, seed crystal temperature is more preferably lower than raw material temperature 50–70 degrees C 40–100 degrees C, and, as for a temperature gradient, it is desirable to make it 5–25 degrees C /more preferably set to cm in 10–20 degrees C /cm. Furthermore, as for the relation between temperature and a pressure, it is desirable to make it the growth rate of a single crystal serve as 0.8 – 1.3 mm/h more preferably 0.5 to 1.5 mm/h. this — a high speed — if — since crystallinity falls, it is not suitable, and at a low speed, productivity is not better than this.

[0016] In addition, the polycrystal-ized prevention technique and the diameter-ized technique of macrostomia which are known in the manufacture approach of the conventional SiC single crystal which uses the SiC single crystal substrate to which {0001} was exposed can be twisted to the manufacture approach of the SiC single crystal of this invention as it is, can be made into it, and can be applied only by adding some modification.

[0017] Thus, although the SiC single crystal 8 of this invention is obtained, unlike the conventional SiC single crystal which is grown up using the SiC single crystal substrate to which it has the same polymorphism structure as the polymorphism structure which seed crystal 5 has, and {0001} was exposed again, and is obtained, this SiC single crystal 8 does not have generating of the screw dislocation corresponding to a swirl growth center. Therefore, it can use suitably as a substrate of a blue light emitting diode or an electron device. Melting alkali etching can perform strict evaluation of the crystallinity of a SiC single crystal in the following procedures. The produced single crystal ingot is processed into a {0001} side wafer by cutting and polish. At this time, it takes care that processing distortion does not remain in a wafer. Etching is performed for about 5 minutes by about 530–degree C KOH melt. The etch pit number generated by Nomarski differential interference microscope is measured after etching.

[0018] On the other hand, evaluation of the polymorphism of a growth single crystal and a seed crystal single crystal can be performed to Raman-scattering measurement, X diffraction measurement, and a pan with methods of identification, such as optical-pumping luminescence at low temperature.

[0019] If {0001} sides are used as the seed crystal when performing SiC single crystal growth by the sublimating method Whether or not screw dislocation will be shown in this seed crystal front face from the first, when swirl growth takes place, many screw dislocation corresponding to a swirl growth center occurs (these are observed as a hexagon-like etch pit by melting KOH etching mentioned above.). It is the include angle α 1 of about 60 degrees – about 120 degrees from {0001} sides. When making it grow up on the field shifted, swirl growth does not take place, and the screw dislocation corresponding to this is not generated. The SiC single crystal of this invention is identified by a hexagon-like etch pit usually not being observed at all in evaluation by the above-mentioned melting alkali etching.

[0020] However, when the rearrangement which has the sliding surface is included in the c-th page ({0001} sides or basalplane) of a crystal on the used seed crystal substrate front face, this rearrangement will be taken over to the growth crystal. In the part which exceeded the width of face in the direction of a c-axis of seed crystal 5 among the grown-up SiC single crystals 8 since this kind of rearrangement was transmitted only within the c-th page, i.e., drawing 3 This kind of rearrangement will also be taken over to the field part (shadow area) located in

the method of outside [include angle / α_1] to the 1st virtual flat surface X containing the exposure of seed crystal 5 (it sets for the example of drawing 3 and is **** [outside 4]). The 2nd two crossing parallel virtual flat surface Y1 and Y2

晶5として {1010} 面 ($\alpha_1 = 90^\circ$) 基板が用いられているので、第2の

The virtual flat surface Y1 and Y2 It intersects perpendicularly with the 1st virtual flat surface X. In addition, it sets to drawing 3 and is said 1st virtual flat surface X, the 2nd two virtual flat surface Y1, and Y2. A crossover line is perpendicular to the c-axis of the 1st seed crystal respectively, and turns into a straight line which passes through the edges 9a and 9b in the direction of a c-axis of the seed crystal of a parenthesis. Moreover, the 2nd virtual flat surface Y1 and Y2 Each corresponds to the {0001} sides of the SiC single crystal 8.

[0021] Therefore, especially the part (shadow area of drawing 3) that exceeded the width of face in the direction of a c-axis of seed crystal among the SiC single crystals which grew by the above-mentioned approach of this invention is useful, and the SiC single crystal of this part does not contain the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page which is transmitted from seed crystal, and which was mentioned above, either, excluding the screw dislocation corresponding to a swirl growth center. This part is the SiC single crystal which grew by the above-mentioned approach Said 2nd virtual flat surface Y1 and Y2 It is easily separable with other parts by setting and cutting.

[0022] Therefore, it sets in the desirable mode of the manufacture approach of the SiC single crystal of this invention. It is started from the SiC single crystal of the particular part (shadow area of drawing 3) which has the SiC single crystal ingot grown up on the exposure of said 1st seed crystal as seed crystal. It is the include angle α_2 of about 90 degrees more preferably about 80 degrees – about 100 degrees about 60 degrees – about 120 degrees from {0001} sides. A SiC single crystal is manufactured according to an approach which was mentioned above, using the substrate which exposed the field shifted as seed crystal.

[0023] Since seed crystal does not contain the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page, the SiC single crystal obtained by this has the engine performance almost equivalent to the shadow area of the ingot shown in drawing 3 from which the whole ingot is obtained in said 1st embodiment, and does not contain the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page which is transmitted from seed crystal, and which was mentioned above, either, excluding the screw dislocation corresponding to a swirl growth center.

[0024] said 1st operative condition — the thing of the shadow area shown in drawing 3 of the SiC single crystals which set like and are obtained, and the 2nd operative condition of the above — since generating of various rearrangements is very few things which are not and which carry out and do not exist at all, the SiC single crystal which sets like and is obtained is useful especially as a substrate of a blue light emitting diode or an electron device, and makes the engine performance and production yield it to be not only effective as seed crystal of the sublimating method, but improve remarkably very few SiC single crystals of generating of the rearrangement concerning this this invention — for example, the collection of 52nd Japan Society of Applied Physics 1991 autumn drafts — No.1 p309 It is possible to identify by the evaluation approach as shown in 11 a-SY-18. Evaluation processes a single crystal ingot into abundance and the wafer which turned off only the include angle theta of 2-10 degrees typically from {0001} sides by cutting and polish first. An off include angle is given for observing the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page which cannot be observed in respect of {0001}. At this time, it takes care that processing distortion does not remain in a wafer. Etching is performed for about 10 minutes by about 530-degree C KOH melt. The etch pit generated by Nomarski differential interference microscope is observed after etching. In this evaluation, the number of the shell-like etch pits (the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page of a crystal is shown) observed is changed with said include angle theta. On the theory, when an include angle theta is 90 degrees, the number of appearances of the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page of a crystal serves as max (in addition, observation is [this rearrangement] impossible as the chemical property, therefore the shell-like etch pit of SiC in this case.). the number of the shell-like etch pits stated by this detail letter because of this is not an actual measurement but correction value. Correction value is calculated by breaking an actual measurement by $\sin\theta$ (0 degree < θ < 90 degrees).

[0025] The hexagon-like etch pits where very few SiC single crystals of generating of the rearrangement in connection with this invention are observed in this evaluation approach are [zero and a shell-like etch pit] usually completely the things of zero comparatively preferably to small quantity and a pan. In addition, a hexagon-like etch pit shows the screw dislocation corresponding to a swirl growth center, as described above, and a shell-like etch pit shows the rearrangement which has the sliding surface in the c-th page of a crystal. In the well-known SiC single crystal obtained using the substrate which exposed {0001} sides as seed crystal, since very many (the order of 104-105 and a shell-like etch pit are the order of 104-105 typically for a hexagon-like

etch pit). such hexagon-like etch pits and shell-like etch pits are observed, it may be easily discriminated from the thing of the invention in this application.

[0026] furthermore — moreover, the 3rd operative condition of this invention — like — setting — the 2nd operative condition — it starts from the SiC single crystal which sets like and is obtained — having — {0001} sides — include angle alpha 3 of about 60 degrees — about 120 degrees A SiC single crystal is manufactured according to an approach which was mentioned above, using the substrate which exposed the field shifted as seed crystal. The SiC single crystal obtained by this will become good like the SiC single crystal obtained in the 2nd embodiment.

[0027]

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples at all.

[0028] {10 of 6H form taken out from the {0001} side growth ingot as an example 1 — a 2 seed-crystal substrate — [External Character 5]

10) 面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を

It grew up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 20Torr(s). Moreover, a seed crystal radical [outside 6]

板として別の {0001} 面成長インゴットから取出した4H形の {1010}

The field was used and it grew up by the completely same temperature and the pressure. Both growth rates were somewhat larger than the time of being about 1 mm/h and using {0001} sides for a substrate side perpendicularly. Nevertheless, [External Character 7] parallel to the original substrate side to these single crystal ingots

大きな {1010} ファセット面、またそれ以外にもいくつかのファセット面が

It had appeared. Furthermore, these crystals had very good transparency and showed good crystal quality. As a result of identifying these crystal polymorphisms, as for that for which, as for what used 6H form as a seed crystal substrate, the whole used 6H form and 4H form, the whole had become 4H form. When the {0001} side wafer picked out from these crystals by alkali fusion etching was evaluated, the hexagon-like etch pit was not observed at all, but showed good crystal quality.

[0029] {11 of 6H form taken out from the {0001} side growth ingot as an example 3 — a 4 seed-crystal substrate — [External Character 8]

20) 面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を

It grew up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 20Torr(s). Moreover, a seed crystal radical [outside 9]

板として別の {0001} 面成長インゴットから取出した4H形の {1120}

The field was used and it grew up by the completely same temperature and the pressure. the time of both growth rates being about 1 mm/h, and using {0001} sides for a substrate side perpendicularly, — some — size **** — [External Character 10]

った。それにもかかわらず、これらの単結晶インゴットには {1010} ファセ

Some facet sides had appeared a TTO side and besides it. Furthermore, these crystals had very good transparency and showed good crystal quality. As a result of identifying these crystal polymorphisms, as for that for which, as for what used 6H form as a seed crystal substrate, the whole used 6H form and 4H form, the whole had become 4H form. When the {0001} side wafer picked out from these crystals by alkali fusion etching was evaluated, the hexagon-like etch pit was not observed at all, but showed good crystal quality.

[0030] For the example of comparison 1 comparison, the {0001} sides of 6H form taken out from the {0001} side growth ingot as seed crystal were used, and raw material temperature was grown up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 20Torr(s) for a temperature gradient, setting 2400 degrees C and substrate temperature as 2340 degrees C. Growth rates were about 0.8 mm/h perpendicularly in the substrate side. In the obtained single crystal ingot, the {0001} facet side and the facet side of some besides it further had appeared. Moreover, as a result of identifying a crystal polymorphism, the whole had become 6H form. When the {0001} side wafer picked out from these crystals by alkali fusion etching was evaluated, the same number and an etch pit of the same kind were mostly observed with what was shown in Institute of Electrical Engineers of Japan electronic ingredient study group 1988 year 9 month 5 day data number EFM-88-24p24 mentioned above.

[0031] 4H form, 6H form [outside 11] which were taken out from the {0001} side growth ingot as an example 5 seed-crystal substrate

、15R形の混在した $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$)

The field perpendicular to a field was used and raw material temperature was grown up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 20Torr(s) for a temperature gradient, setting 2400 degrees C and substrate temperature as 2340 degrees C. the time of a growth rate being about 1 mm/h and using {0001} sides for a substrate perpendicularly, — ** — [External Character 12]

少大きかった。それにもかかわらず、この単結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ フ

Some facet sides had appeared an ASETTO side and besides it. the result of having identified this crystal polymorphism — a seed crystal substrate — 4H form and the seed crystal substrate grew to be the part of 4H form, 15R forms had grown to be the part of 15R forms at the part of 6H form, and 6H form and the seed crystal substrate had succeeded the polymorphism structure of a seed crystal substrate completely.

[0032] {10 of 6H form taken out from the {0001} side growth ingot as an example 6 – a 8 seed-crystal substrate — [External Character 13]

$\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を

It grew up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 10Torr(s). The growth rate was about 1 mm/h perpendicularly in the substrate side. As a result of identifying a crystal polymorphism, the whole had become 6H form. When drawing and alkali fusion etching performed crystalline evaluation for the wafer turned off 5 degrees from {0001} sides from the obtained growth ingot, there is no hexagon-like etch pit in the crystal (a part for the slash exterior of the SiC single crystal 8 of drawing 3) of the part which does not exceed the direction width of face of a c-axis of seed crystal in a growth ingot, and only the shell-like etch pit was observed. On the other hand, etch pits including a hexagon-like etch pit and a shell-like etch pit were not observed at all by the crystal (shadow area of the SiC single crystal 8 of drawing 3) of the part beyond the direction width of face of a c-axis of seed crystal. This shows that a rearrangement does not exist to the latter part. {11 of 6H form taken out from the {0001} side growth ingot as a seed crystal substrate — [External Character 14]

$\bar{2}0\}$ 面、および $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$) 面と

The same result was obtained, when the SiC single crystal was grown up by the same approach as the above using the perpendicular field and same evaluation was performed.

[0033] {0001} taken out from the {0001} side growth ingot as an example 9 seed-crystal substrate

[External Character 15]

面より $\{10\bar{1}0\}$ 面方向へ約80° ずれた面 (6H形) を使用し、原料温度を

It grew up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 20Torr(s) for a temperature gradient, setting 2400 degrees C and substrate temperature as 2340 degrees C. The growth rate was about 1 mm/h perpendicularly in the substrate side. As a result of identifying a crystal polymorphism, the whole had become 6H form. The wafer turned off 5 degrees from {0001} sides from the obtained growth ingot Drawing, The crystal of the part which does not exceed the direction width of face of a c-axis of seed crystal in a growth ingot when alkali fusion etching performs crystalline evaluation (a passage the edge of the direction width of face of a c-axis of seed crystal) There is no hexagon-like etch pit in the part located between two parallel fields which cross at 80 degrees to the exposure of seed crystal, and intersect perpendicularly with the c-axis of seed crystal, and minute amount observation only of the shell-like etch pit was carried out very much. On the other hand, etch pits including a hexagon-like etch pit and a shell-like etch pit were not observed at all by the crystal (part located in the outside of two parallel fields which pass along the edge of the direction width of face of a c-axis of seed crystal, and cross at 80 degrees to the exposure of seed crystal, and intersect perpendicularly with the c-axis of seed crystal) of the part beyond the direction width of face of a c-axis of seed crystal. This shows that a rearrangement does not exist to the latter part.

[0034] The c-axis of the seed crystal in the growth ingot obtained in the example 8 as an example 10 – a 12 seed-crystal substrate [outside 16]

方向幅を越えた部分から取出した6H形の $\{10\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を

It grew up by setting 12 degrees C [cm] /and the ambient pressure force to 10Torr(s) for a temperature gradient, setting 2340 degrees C and substrate temperature as 2280 degrees C. The growth rate was about 1 mm/h perpendicularly in the substrate side. As a result of identifying a crystal polymorphism, the whole had

become 6H form. When drawing and alkali fusion etching performed crystalline evaluation for the wafer turned off 5 degrees from {0001} sides from the obtained growth ingot, the etch pit was not observed at all by the crystal of the part which does not exceed the direction width of face of a c-axis of seed crystal in a growth ingot. Moreover, the etch pit was not observed at all by the crystal of the part beyond the direction width of face of a c-axis of seed crystal, either. This shows that a rearrangement does not exist in the obtained whole growth ingot. It is [outside 17] the c-axis direction of the seed crystal in the growth ingot obtained in the example 8 as a seed crystal substrate.

句幅を越えた部分から取出した6H形の $\{11\bar{2}0\}$ 面、および $\{10\bar{1}0\}$ 面

と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面（ $\{0001\}$ 面と垂直な面）を使用して上記と同様

The same result was obtained, when the SiC single crystal was grown up by the approach and same evaluation was performed.

[0035]

[Effect of the Invention] By using this invention, the good SiC single crystal ingot of desired polymorphism structure can be produced with a large growth rate, and supply of the high quality single crystal wafer which has the same polymorphism structure as useful seed crystal in various application sides, such as a device for environments-proof [the blue light emitting diode using a SiC single crystal or a purple light emitting diode, and], is enabled.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] **, the sectional view showing typically the structure of an example of the single crystal growth equipment used for SiC single crystal growth of this invention,

[Drawing 2] **, drawing having shown the indices of crystal plane of a hexagonal SiC single crystal,

[Drawing 3] **,

[External Character 18]

{ 1 0 $\bar{1}$ 0 } 面種結晶を用いる本発明の一実施態様において得られる S i C 単結

It is the perspective view showing a ** ingot typically, it especially sets to this drawing, and is the c-axis of seed crystal.

[External Character 19]

方向両端部のそれぞれ一方を通りかつこの c 軸に直交した種結晶の { 1 0 $\bar{1}$ 0 }

The field part located in the method of outside [flat surfaces / perpendicular to an exposure / two / virtual] is shown as a part surrounded with a slash.

[Description of Notations]

1 [— The seed crystal installation section, 5 / — Seed crystal, 6 / — The heat insulation felt, 7 / — An optical path, 8 / — A SiC single crystal, X / — The 1st virtual flat surface, Y1 and Y2 / — 2nd virtual flat surface.] — A crucible body, 2 — SiC raw material powder, 3 — A crucible lid, 4

[Translation done.]

#7195

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262599

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl.⁵

C30B 29/36

23/02

識別記号

A 7821-4G

9040-4G

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-98148

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(31)優先権主張番号 特願平3-87020

(32)優先日 平3(1991)4月18日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-7684

(32)優先日 平4(1992)1月20日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 高橋 淳

神奈川県 川崎市 中原区 井田1618番地

新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 金谷 正敏

神奈川県 川崎市 中原区 井田1618番地

新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 藤原 雄一郎

神奈川県 川崎市 中原区 井田1618番地

新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

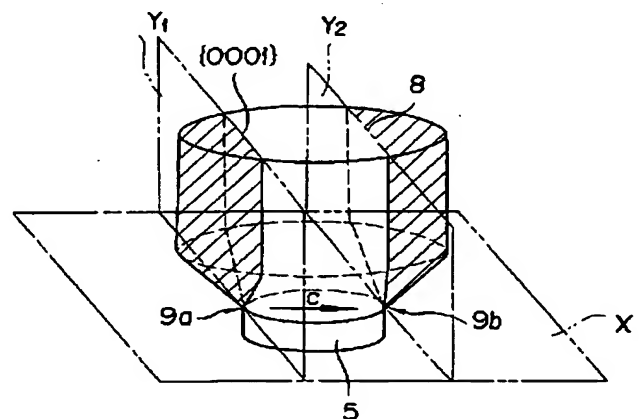
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 SiC単結晶およびその成長方法

(57)【要約】

【目的】 昇華再結晶法において、種結晶と同じ結晶多形構造を有する良質のSiC単結晶を、大きい成長速度で成長させる方法を提供する。

【構成】 昇華再結晶法の種結晶として{0001}面より約60°～約120°、代表的には約90°の角度 α_1 だけずれた結晶面を露出させたSiC単結晶からなる種結晶を使用する。さらにこれにより得られるSiC単結晶を、前記種結晶のc軸方向幅の端部を通り、種結晶の露出面に対し角度 α_1 で交差し、かつ種結晶のc軸に直交する面に沿って切断して、SiC単結晶における種結晶のc軸方向の幅を越えた部分を得ることでより良質で実質的に転位を含まないSiC単結晶を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛製の坩堝内においてSiC原料粉末を不活性気体雰囲気中で加熱昇華させ、原料よりやや低温になっている種結晶のSiC単結晶基板上にSiC単結晶を成長させる昇華法において、種結晶として{0001}面より約60°～約120°の角度 α_1 だけずれた結晶面を露出させたSiC単結晶からなる種結晶を使用、種結晶の露出面が{10 $\bar{1}$ 0}

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の方法により得られるSiC単結晶。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の方法により得られるSiC単結晶を、前記種結晶のc軸方向幅の端部を通り、種結晶の露出面に対し角度 α_1 で交差し、かつ種結晶のc軸に直交する面に沿って切断して、SiC単結晶における種結晶のc軸方向の幅を越えた部分を得ることを特徴とするSiC単結晶の製造方法。

【請求項7】 請求項6に記載の方法により得られるSiC単結晶。

【請求項8】 黒鉛製の坩堝内においてSiC原料粉末を不活性気体雰囲気中で加熱昇華させ、原料よりやや低温になっている種結晶のSiC単結晶基板上にSiC単結晶を成長させる昇華法において、種結晶として請求項7に記載のSiC単結晶から切出された{0001}面より約60°～約120°の角度 α_1 だけずれた結晶面を露出させた基板を使用することを特徴とするSiC単結晶の成長方法。

【請求項9】 請求項8に記載の方法により得られるSiC単結晶。

【請求項10】 a. SiC単結晶インゴットを切断、研磨により{0001}面ウエハに加工する

b. 約530℃のKOH融液で約5分間のエッチングを行う

c. エッチング後、顕微鏡により発生したエッチピット個数を計測する

上記の工程を有する熔融アルカリエッチングによる評価方法によって、螺旋転位を示す六角形状エッチピットが全く観測されないことを特徴とするSiC単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、SiC単結晶およびその成長方法に関するものである。詳しくは、青色発光ダイオードなどの応用面に有用な良質の6H形（Hは六方晶系、6は原子積層が6層で一周期となる結晶構造を意味する）SiC単結晶と、紫色発光ダイオードなどの応用面に有用な良質の4H形（Hは六方晶系、4は原子積層が4層で一周期となる結晶構造を意味する）SiC単結晶などを成長させるSiC単結晶の成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 SiC単結晶は物理的、化学的に安定

用することを特徴とするSiC単結晶の成長方法。

【請求項2】 前記角度 α_1 が約80°～約100°である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 種結晶の露出面が{0001}面に垂直なものである請求項1に記載の方法。

【請求項4】

【外1】

面である請求項1に記載の方法。

で、しかも高温や放射線に耐えられる素材であるため、耐環境性半導体素子材料としての応用が期待されている。また禁制帯幅が大きいことより、短波長の発光ダイオード材料として利用されている。実際に6H-SiCは室温で約2.8eVの禁制幅をもち、青色発光ダイオード用材料となっている。また、4H-SiCは室温で約3.1eVの禁制幅をもち、紫色発光ダイオード用材料となっている。

【0003】 SiC単結晶インゴットは昇華再結晶法により作製するが、従来はその種結晶として主に{0001}面を露出させたSiC単結晶基板を使用していた。この場合、種結晶と同じ結晶多形(polytype)が常に成長するとは限らないため、温度、圧力などの成長条件によって目的の多形を成長させようとしていた。特開平2-48495号公報には4H-SiC単結晶の成長方法が開示されている。この中で種結晶温度として2250℃付近を境にして低温側では6H形、高温側では4H形が成長することが記載されているが、このような方法では目的の多形を成長させる多形制御は完全にはなされず、他の多形の混在などによる結晶品質の低下が起り易い。

【0004】 また社団法人電気学会電子材料研究会1988年9月5日 資料番号EFM-88-24p24には、上記方法で得られたSiC単結晶の評価が記載されている。熔融KOHエッチングによって結晶に含まれている欠陥を調べると、転位に対応すると考えられるエッチピットが多数発生し、そこには、三種類のサイズの六角形状のピットが存在し、サイズの大きいものから順に、大 $10^2 \sim 10^3$ 個/cm²、中 $\sim 10^4$ 個/cm²、小 $\sim 10^5$ 個/cm²あり、それらは線状欠陥に対応していることが述べられている。特に大型のエッチピットに対応する欠陥は、結晶を貫通するピンホールとなっており素子を作製したときにリーク電流等の原因となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、改良されたSiC単結晶およびその製造方法を提供することを目的とするものである。本発明はまた、種結晶と同じ多形構造を有する良質のSiC単結晶を、大きい成長速度によって成長させる方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、実質的に転位の存在しないSiC単結晶を、大きい成長速度で成長させる方法を提供することを

目的とするものである。

【0006】

【課題を解決しようとするための手段】本発明は、黒鉛製の坩堝内においてSiC原料粉末を不活性気体雰囲気中で加熱昇華させ、原料よりやや低温になっている種結晶のSiC単結晶基板上にSiC単結晶を成長させる昇華再結晶法において、種結晶として{0001}面より約 $60 \sim 120^\circ$ の角度 α_1 だけずれた結晶面を露出させたSiC単結晶を使用することを特徴とするSiC単結晶の成長方法である。本発明において、種結晶として好ましくは、{0001}面より約 $80 \sim 100^\circ$ 、さらに好ましくは約 90° の角度だけずれた結晶面を露出させたSiC単結晶を使用することが望ましい。

【0007】また本発明は、上記方法により得られるSiC単結晶を、前記種結晶のc軸方向幅の端部を通り、種結晶の露出面に対し角度 α_1 で交差し、かつ種結晶のc軸に直交する面に沿って切断し、SiC単結晶における種結晶のc軸方向の幅を越えた部分を得ることを特徴とするより良質で実質的に転位の存在しないSiC単結晶の製造方法である。

【0008】さらに本発明は、この良質で実質的に転位の存在しないSiC単結晶から切出された{0001}面より約 $60^\circ \sim 120^\circ$ の角度 α_1 だけずれた結晶面を露出させた基板を使用することを特徴とするSiC単結晶の成長方法である。

【0009】

【作用】SiCでは{0001}面に原子を配置するときその原子位置が3通り存在し、それらのエネルギー差が小さいことから多くの多形構造が多数安定に存在するとされている。螺旋ステップのない{0001}面上に目的の多形の結晶を成長させる場合は、表面には原子積層の配列が現われていないため、温度・圧力などの成長条件を調整することで、目的とする多形の結晶核を生成

{0001}面に垂直な面は、図中に示した

{10 $\bar{1}$ 0}面、{11 $\bar{2}$ 0}面以外に傾いた面、例えば 30° 程度以下、好ましくは 10° 以下傾いた面を露出した基板を種結晶5として用いた場合も、SiCの螺旋成長が起らないであろうゆえに、同様に良質のSiC単結晶が成長するものと考えられる。従って、本発明において用いられる種結晶は、{0001}面より約 $60 \sim 120^\circ$ 、好ましくは約 $80^\circ \sim 100^\circ$ 、より好ましくは、約 90° の角度 α_1 ずれた露出面を有し得る。

【0013】しかしながら、本発明において、{0001}面に厳密に垂直な面ではなく、この面よりある程度

さらに種結晶として特に、{10 $\bar{1}$ 0}面を露出させたSiC単結晶が好まし

い。これは、温度の高い成長単結晶上部が{10 $\bar{1}$ 0}ファセット面となるため

、そこに熱エッチングによるピットが生じ難いためである。

【0014】図1に示す単結晶成長装置を用いての本発

させる必要がある。

【0010】一方、{0001}面に垂直な面のごとき、{0001}面より約 $60 \sim 120^\circ$ の角度 α_1 ずれた結晶面上に成長させる場合は、その面上に多形の原子積層の配列が現れているため、目的の多形の結晶核を生成させる必要はなく、元の種結晶と同じ種類の多形構造の結晶が広い成長条件において容易に成長していくことになる。この場合、他の多形の混在がない良質の結晶性を有する単結晶が成長する。また、良質な結晶が成長する範囲での成長速度も大きくなる。

【0011】以下、図面に基づき本発明の内容を詳細に説明する。図1は、本発明のSiC単結晶の成長方法において用いられる単結晶成長装置の一例を示すものである。図1に示されるように、該単結晶成長装置に使用される黒鉛製の坩堝は、有底の坩堝本体1とSiC基板種結晶5の取り付け部4を有する前記坩堝本体1の開口部を覆う黒鉛製の坩堝蓋3とにより構成され、坩堝1と坩堝蓋3の側面および上下は黒鉛フェルト製の断熱材6により覆われている。なお、これらの坩堝本体1、坩堝蓋3および断熱材6はいずれも、好ましくは炭化珪素とほぼ同等の熱膨脹係数を有する黒鉛からなる。さらにこれらは真空排気装置により真空排気できかつ内部雰囲気をAr、Xeなどの不活性気体で圧力制御できる容器に入れられている。加熱は、例えば容器外に巻装した高周波誘導コイルなどにより行う。坩堝温度の計測は、例えば坩堝下部を覆うフェルトの中央部に直径 $2 \sim 4$ mmの光路7を設け坩堝下部の光を取り出し、二色温度計を用いて常時行う。この温度を原料温度とみなす。予め上部フェルトに同じ様な光路を設け坩堝蓋の温度を測定し、これを種結晶の温度とみなす。

【0012】図2は、SiC単結晶の面指数を説明したものである。本発明で使用する{0

【外2】

【外3】

【外3】

明によるSiC単結晶の結晶成長は、例えば以下のようにして行なわれる。まず、前記のごとくこの所望の面を出した基板を種結晶5として坩堝蓋3に取り付け、また

坩堝本体1内にSiC原料粉末2を導入する。SiC原料粉末2としては、Fe、Al等の不純物の含有の少ないものであることが望まれる。

【0015】種結晶5およびSiC原料粉末2を坩堝内に導入し、この坩堝を前記容器内に配置した後、容器内部を真空、好ましくは 10^{-6} Torr以下の減圧下とし、原料温度を約2000℃まで上げる。その後、不活性気体を流入させながら約600Torrに保ち、原料温度を目標温度に上昇させる。減圧は10～90分かけて行い、雰囲気圧力を1～50Torr、より好ましくは5～20Torr、原料温度を2100～2500℃、より好ましくは2200～2400℃に設定し成長を開始するのが望ましい。これより低温では原料が気化し難くなり、これより高温では熱エッチングなどにより良質の単結晶が成長し難くなる。また種結晶温度は原料温度より40～100℃、より好ましくは50～70℃低く、温度勾配は5～25℃/cm、より好ましくは10～20℃/cmとなるようにすることが望ましい。さらに、温度と圧力の関係は、単結晶の成長速度が0.5～1.5mm/h、より好ましくは0.8～1.3mm/hとなるようにすることが望ましい。これより高速では結晶性が低下するため適当ではなく、これより低速では生産性が良くない。

【0016】なお、{0001}を露出させたSiC単結晶基板を使用する従来のSiC単結晶の製造方法において知られる多結晶化防止技術や大口径化技術は、本発明のSiC単結晶の製造方法に、そのままないし若干の変更を加えるのみで適用可能である。

【0017】このようにして本発明のSiC単結晶8が得られるが、このSiC単結晶8は、種結晶5の有する多形構造と同じ多形構造を有し、かつまた{0001}を露出させたSiC単結晶基板を用いて成長させて得られる従来のSiC単結晶とは異なり、渦巻成長中心に対応する螺旋転位の発生のないものである。従って、青色発光ダイオードや電子デバイスの基板として好適に用いることができる。SiC単結晶の結晶性の厳密な評価

晶5として{10 $\bar{1}$ 0}面($\alpha_1 = 90^\circ$)基板が用いられているので、第2の

仮想平面Y₁、Y₂は第1の仮想平面Xに直交する。)。なお、図3において、前記第1の仮想平面Xと2つの第2の仮想平面Y₁、Y₂の交差線は、それぞれ第1の種結晶のc軸に垂直でかつこの種結晶のc軸方向における端部9a、9bを通過する直線となる。また第2の仮想平面Y₁、Y₂はいずれも、SiC単結晶8の{0001}面に対応するものである。

【0021】従って、本発明の上記方法で成長したSiC単結晶のうち、種結晶のc軸方向における幅を越えた部分(図3の斜線部分)は特に有用であり、この部分のSiC単結晶は、渦巻成長中心に対応する螺旋転位を含まず、また種結晶から伝わる前述したc面内に滑り面を

は、熔融アルカリエッチングにより以下の手順で行なうことができる。作製した単結晶インゴットを切断、研磨により{0001}面ウェハに加工する。この時、ウェハに加工歪が残らないように注意する。エッチングは、約530℃のKOH融液で約5分間行う。エッチング後、ノマルスキー微分干渉顕微鏡により発生したエッチピット個数を計測する。

【0018】一方、成長単結晶および種結晶単結晶の多形の評価は、ラマン散乱測定やX線回折測定、さらに低温での光励起発光などの同定法により行なうことができる。

【0019】昇華法によりSiC単結晶成長を行なう場合、その種結晶として{0001}面を使用すると、この種結晶表面にもともと螺旋転位があろうとなかろうと渦巻成長が起こることにより渦巻成長中心に対応する螺旋転位が数多く発生してしまう(これらは、前述した熔融KOHエッチングにより六角形状エッチピットとして観測される。)が、{0001}面より約60°～約120°の角度 α_1 ずれた面上に成長させる場合は渦巻成長が起らず、これに対応する螺旋転位は発生しない。本発明のSiC単結晶は、上記熔融アルカリエッチングによる評価において、六角形状エッチピットが通常全く観測されないことで識別される。

【0020】しかし、使用された種結晶基板表面に結晶c面({0001}面またはbasal plane)に滑り面を有する転位を含む場合、この転位は成長結晶に引継がれていくことになる。この種類の転位はc面内だけで伝わっていくため、成長したSiC単結晶8のうち、種結晶5のc軸方向における幅を越えた部分、すなわち、図3において、種結晶5の露出面を含む第1の仮想平面Xに対し角度 α_1 で交差する2つの平行な第2の仮想平面Y₁、Y₂より外方に位置する領域部分(斜線部分)には、この種類の転位も引継がれないことになる(図3の例においては、種結

【外4】

有する転位も含まないものである。この部分は、上記方法で成長したSiC単結晶を、前記第2の仮想平面Y₁、Y₂において切断することにより容易に他の部分と分離できる。

【0022】従って、本発明のSiC単結晶の製造方法の好ましい態様においては、種結晶として、前記第1の種結晶の露出面上に成長させたSiC単結晶インゴットのある特定部分(図3の斜線部分)のSiC単結晶より切出され、{0001}面より約60°～約120°、好ましくは約80°～約100°、より好ましくは約90°の角度 α_2 ずれた面を露出した基板を種結晶として用い、上述したような方法に従いSiC単結晶を製造す

る。

【0023】これにより得られるSiC単結晶は、種結晶がc面内に滑り面を有する転位を含まないものであることから、インゴット全体が、前記第1の実施態様において得られる図3に示すインゴットの斜線部分とほぼ同等の性能を有し、渦巻成長中心に対応する螺旋転位を含まず、また種結晶から伝わる前述したc面内に滑り面を有する転位も含まないものとなる。

【0024】前記第1の実施態様において得られるSiC単結晶のうちの図3に示す斜線部分のものならびに上記第2の実施態様において得られるSiC単結晶は、各種転位の発生が極めて少ないないし全く存在しないものであるため、昇華法の種結晶として有効なだけでなく、青色発光ダイオードや電子デバイスの基板として特に有用で、その性能や生産歩留まりを著しく向上させることになる。この本発明に係わる転位の発生の極めて少ないSiC単結晶は、例えば、第52回応用物理学会1991年秋季予稿集No. 1 p309 11a-SY-18に示されるような評価方法により識別することが可能である。評価はまず、単結晶インゴットを切断、研磨によって、{0001}面より数度、代表的には2~10°の角度θだけオフしたウェハに加工する。オフ角度をつけるのは、{0001}面では観測できないc面内に滑り面を有する転位も観測するためである。この時、ウェハに加工歪が残らないように注意する。エッチングは約530℃のKOH融液で約10分間行なう。エッチング後、ノマルスキー微分干渉顕微鏡により発生したエッチピットを観測する。この評価において、観測される貝殻状エッチピット（結晶c面内に滑り面を有する転位を示す）の数は、前記角度θによって変動する。理論上では、角度θが90°であるとき、結晶c面内に滑り面を有する転位の出現数は最大となる（なおこの場合、この転位はSiCの化学的特性ゆえに貝殻状エッチピットとして観測はできない。）。これゆえ、本明細書中で述べ

10)面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。また、種結晶基

板として別の{0001}面成長インゴットから取出した4H形の{1010}面を使用し、まったく同じ温度、圧力で成長を行った。成長速度は共に基板面に垂直方向に約1mm/hであり、{0001}面を使用したときより多少大きかつ

大きな{1010}ファセット面、またそれ以外にもいくつかのファセット面が現れていた。さらにこれらの結晶は非常に透明度が高く、良好な結晶品質を示していた。これらの結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板として6H形を使用したものは全体が6H形、4H形を使用したものは全体が4H形となっていた。アルカリ熔融エッチングによりこれらの結晶から取出した{0001}面ウェハの評価を

20)面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を

られる貝殻状エッチピットの数は、実測値ではなく補正値である。補正値は実測値を $\sin \theta$ ($0^\circ < \theta < 90^\circ$)で割ることにより求められる。

【0025】本発明に関わる転位の発生の極めて少ないSiC単結晶は、この評価方法において、観察される六角形状エッチピットが通常全くゼロ、また貝殻状エッチピットが比較的少量、さらに好ましくはゼロのものである。なお、六角形状エッチピットは前記したように渦巻成長中心に対応する螺旋転位を示し、また貝殻状エッチピットは結晶c面内に滑り面を有する転位を示すものである。{0001}面を露出した基板を種結晶として用いて得られる公知のSiC単結晶においては、このような六角形状エッチピットおよび貝殻状エッチピットが極めて多く（代表的には六角形状エッチピットが $10^4 \sim 10^5$ のオーダー、貝殻状エッチピットが $10^4 \sim 10^5$ のオーダー）観測されるため、本願発明のものと容易に識別され得る。

【0026】さらに、また本発明の第3の実施態様においては、第2の実施態様において得られるSiC単結晶より切出され、{0001}面より約60°~約120°の角度α₃ずれた面を露出した基板を種結晶として用い、上述したような方法に従いSiC単結晶を製造する。これにより得られるSiC単結晶は、第2の実施態様において得られるSiC単結晶と同様に良質のものとなる。

【0027】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0028】実施例1~2

種結晶基板として{0001}面成長インゴットから取出した6H形の{10

【外5】

【外6】

た。それにもかかわらず、これらの単結晶インゴットには元の基板面と平行な

【外7】

行なったところ、六角形状エッチピットは全く観測されず、良好な結晶品質を示していた。

【0029】実施例3~4

種結晶基板として{0001}面成長インゴットから取出した6H形の{11

【外8】

行った。また、種結晶基

【外9】

板として別の $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した4H形の $\{11\bar{2}0\}$ 面を使用し、まったく同じ温度、圧力で成長を行った。成長速度は共に基板面に垂直方向に約1mm/hであった。それにもかかわらず、これらの単結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。さらにこれらの結晶は非常に透明度が良く、良好な結晶品質を示していた。これらの結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板として6H形を使用したものは全体が6H形、4H形を使用したものは全体が4H形となっていた。アルカリ溶融エッチングによりこれらの結晶から取出した $\{0001\}$ 面ウェハの評価を行なったところ、六角形状エッチピットは全く観測されず、良好な結晶品質を示していた。

【0030】比較例1

比較のために種結晶として $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した6H形の $\{0001\}$ 面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を、15R形の混在した $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$ 面と垂直な面) を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面より少なかった。それにもかかわらず、この単結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。この結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板が6H形の部分には6H形、種結晶基板が4H形の部分には4H形、種結晶基板が15R形の部分には15R形が成長しており、種結晶基板の多形構造を完全に $\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

【0030】比較例1

比較のために種結晶として $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した6H形の $\{0001\}$ 面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を、15R形の混在した $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$ 面と垂直な面) を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面より少なかった。それにもかかわらず、この単結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。この結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板が6H形の部分には6H形、種結晶基板が4H形の部分には4H形、種結晶基板が15R形の部分には15R形が成長しており、種結晶基板の多形構造を完全に $\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

面と垂直な面) を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面より少なかった。それにもかかわらず、この単結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。この結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板が6H形の部分には6H形、種結晶基板が4H形の部分には4H形、種結晶基板が15R形の部分には15R形が成長しており、種結晶基板の多形構造を完全に $\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。この結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板が6H形の部分には6H形、種結晶基板が4H形の部分には4H形、種結晶基板が15R形の部分には15R形が成長しており、種結晶基板の多形構造を完全に $\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

$\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

$\bar{2}0\}$ 面、および $\{10\bar{1}0\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$ 面と垂直な面) を使用して上記と同様な方法によりSiC単結晶を成長させ、同様の評価を行なったところ、同様の結果が得られた。

【0033】実施例9

面より $\{10\bar{1}0\}$ 面方向へ約80° ずれた面 (6H形) を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面

り、 $\{0001\}$ 面を使用したときより多少大きか

【外10】

結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。また結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。アルカリ溶融エッチングによりこれらの結晶から取出した $\{0001\}$ 面ウェハの評価を行なったところ、前述した社団法人電気学会電子材料研究会1988年9月5日資料番号EFM-88-24p24に示されたものとほぼ同数、同種のエッチピットが観測された。

【0031】実施例5

種結晶基板として $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した4H形、6H形

【外11】

$\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$ 面に垂直方向に約1mm/hであり、 $\{0001\}$ 面を使用したときより多

【外12】

単結晶インゴットには $\{10\bar{1}0\}$ ファセット面、またそれ以外にも幾つかのファセット面が現れていた。この結晶多形の同定を行なった結果、種結晶基板が6H形の部分には6H形、種結晶基板が4H形の部分には4H形、種結晶基板が15R形の部分には15R形が成長しており、種結晶基板の多形構造を完全に $\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

【0032】実施例6~8

種結晶基板として $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した6H形の $\{10\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線外部分) には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみが

【外13】

観測された。一方、種結晶のc軸方向幅を越えた部分の結晶 (図3のSiC単結晶8の斜線部分) には六角形状エッチピットおよび貝殻状エッチピットを含めてエッチピットは全く観測されなかった。このことは後者の部分には、転位が存在しないことを示すものである。種結晶基板として $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した6H形の $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$ 面と垂直な面) を使用して上記と同様な方法によりSiC単結晶を成長させ、同様の評価を行なったところ、同様の結果が得られた。

【外14】

種結晶基板として $\{0001\}$ 面成長インゴットから取出した、 $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の間の面 ($\{0001\}$ 面と垂直な面) を使用して上記と同様な方法によりSiC単結晶を成長させ、同様の評価を行なったところ、同様の結果が得られた。

【外15】

面より $\{10\bar{1}0\}$ 面方向へ約80° ずれた面 (6H形) を使用し、原料温度を2400℃、基板温度を2340℃、温度勾配を12℃/cm、雰囲気圧力を20 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約1mm/hであった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶のc軸方向幅を越えない部分の結晶 (種結晶のc軸方向幅の端部を通り、種結晶の露出面に対し80° で交差し、かつ種結晶のc軸に直交する2つ

の平行な面の間に位置する部分)には六角形状エッチピットが全くなく貝殻状エッチピットのみがごく微量観測された。一方、種結晶の c 軸方向幅を越えた部分の結晶(種結晶の c 軸方向幅の端部を通り、種結晶の露出面に対し 80° で交差し、かつ種結晶の c 軸に直交する2つの平行な面の外側に位置する部分)には六角形状エッチピットおよび貝殻状エッチピットを含めてエッチピット

方向幅を越えた部分から取出した6H形の2340℃、基板温度を2280℃、温度勾配を $12^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、雰囲気圧力を10 Torrとして成長を行った。成長速度は基板面に垂直方向に約 $1\text{mm}/\text{h}$ であった。結晶多形の同定を行なった結果、全体が6H形となっていた。得られた成長インゴットから $\{0001\}$ 面から 5° オフしたウェハを取出し、アルカリ溶融エッチングにより結晶性の評価を行なったところ、成長インゴットにおいて種結晶の c 軸方向幅を越えない部分の結晶

方向幅を越えた部分から取出した6H形の $\{11\bar{2}0\}$ 面、および $\{10\bar{1}0\}$ 面

と $\{11\bar{2}0\}$ 面の間の面($\{0001\}$ 面と垂直な面)を使用して上記と同様

な方法によりSiC単結晶を成長させ、同様の評価を行なったところ、同様の結果が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明を用いることにより、所望の多形構造の良質のSiC単結晶インゴットを大きい成長速度で作製することができ、SiC単結晶を用いた青色発光ダイオードあるいは紫色発光ダイオード、耐環境用デバイスなどの各種応用面に有用な種結晶と同じ多形構造を

$\{10\bar{1}0\}$ 面種結晶を用いる本発明の一実施態様において得られるSiC単結晶インゴットを模式的に示す斜視図であり、この図において特に、種結晶の c 軸

方向両端部のそれぞれ一方を通りかつこの c 軸に直交した種結晶の $\{10\bar{1}0\}$

露出面に垂直な2つの仮想平面より外方に位置する領域部分が斜線で囲まれる部分として示されている。

【符号の説明】

1…坩堝本体、2…SiC原料粉末、3…坩堝蓋、4…

は全く観測されなかった。このことは後者の部分には、転位が存在しないことを示すものである。

【0034】実施例10～12

種結晶基板として、実施例8で得られた成長インゴットにおける種結晶の c 軸

【外16】

$\{10\bar{1}0\}$ 面を使用し、原料温度を $\{10\bar{1}0\}$ 面にはエッチピットは全く観測されなかった。また、種結晶の c 軸方向幅を越えた部分の結晶にもエッチピットは全く観測されなかった。このことは得られた成長インゴット全体に、転位が存在しないことを示すものである。種結晶基板として実施例8で得られた成長インゴットにおける種結晶の c 軸方

【外17】

$\{11\bar{2}0\}$ 面、および $\{10\bar{1}0\}$ 面

有する高品質単結晶ウェハの供給を可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明のSiC単結晶成長に用いられる単結晶成長装置の一例の構造を模式的に示す断面図、

【図2】は、六方晶SiC単結晶の面指数を示した図、

【図3】は、

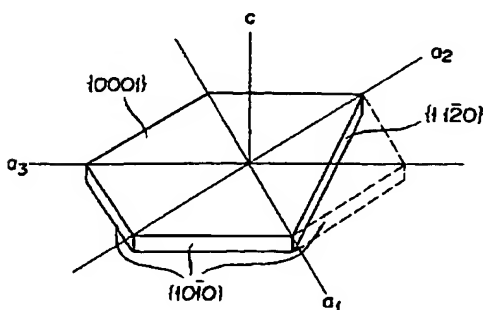
【外18】

$\{10\bar{1}0\}$ 面種結晶を用いる本発明の一実施態様において得られるSiC単結

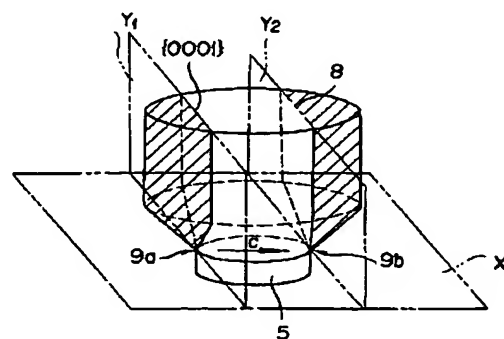
【外19】

種結晶取り付け部、5…種結晶、6…断熱フェルト、7…光路、8…SiC単結晶、X…第1の仮想平面、 Y_1 、 Y_2 …第2の仮想平面。

【図2】



【図3】



【図1】

